

DIALOG(R)File 345:Japadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

8822657

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 1188676 A2 890727 <No. of Patents: 002>

FORMATION OF CARBON FILM ON SOLID (English)

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Author (Inventor): YAMAZAKI SHUNPEI

IPC: *C23C-016/26; C23C-016/50; C23C-016/54; H01L-021/205

CA Abstract No: 112(24)227305H

JAPIO Reference No: 130479C000118

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 1188676	A2	890727	JP 8813079	A	880122	(BASIC)
JP 2564589	B2	961218	JP 8813079	A	880122	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8813079 A 880122

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02891076 **Image available**

FORMATION OF CARBON FILM ON SOLID

PUB. NO.: 01-188676 [JP 1188676 A]

PUBLISHED: July 27, 1989 (19890727)

INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese
Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 63-013079 [JP 8813079]

FILED: January 22, 1988 (19880122)

INTL CLASS: [4] C23C-016/26; C23C-016/50; C23C-016/54; H01L-021/205

JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS --
Solid State Components)

JAPIO KEYWORD:R004 (PLASMA); R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

JOURNAL: Section: C, Section No. 648, Vol. 13, No. 479, Pg. 118,
October 18, 1989 (19891018)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve wear resistance at the surface of a solid by coating the surface. to be coated with film, of a solid temporarily attached to a tape-shaped carrier with a film composed principally of carbon so as to form a composite body.

CONSTITUTION: Solid materials (e.g., electrical parts) 45 are temporarily attached to the surface of a tape-shaped carrier 41. Then, a film 50 composed principally of carbon is formed on the above carrier 41 and solid materials 45. Subsequently, the above solid materials 45 are detached from the above tape-shaped carrier 41. As to the means of forming the above film 50, the film 50 can be formed on the above solid materials 45, etc., by producing plasma by impressing a voltage between the electrodes provided to the rear and surface sides of the carrier 41, respectively, while moving the above solid materials 45 and carrier 41.

⑨ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-188676

④

JP 89

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月27日

C 23 C 16/26
16/50
16/54
H 01 L 21/2057217-4K
7217-4K
7217-4K
7739-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 固体上に炭素膜を形成する方法

⑮ 特 願 昭63-13079

⑯ 出 願 昭63(1988)1月22日

⑰ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑱ 出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

固体上に炭素膜を形成する方法

2. 特許請求の範囲

1. テープ状キャリア表面上に固体を仮付けまたは配設する工程と、これら固体とテープ状キャリアとを第1のロールより第2のロールに移動させつつ前記ロール間でテープ状キャリアの裏側に配設された第1の電極と、この電極に対向して前記テープ状キャリアの表面側に配設された第2の電極との間に直流または高周波電圧を印加して、プラズマを発生せしめ、炭化水素化合物気体、またはこれに加えて添加物気体とを分解反応せしめて、前記テープ状キャリアおよび固体上に炭素膜または添加物の添加された炭素を主成分とする膜を形成する工程と、この後前記固体を前記テープ状キャリアより離脱させる工程とを有することを特徴とする固体上に炭素膜を形成する方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記固体は電気部品よりなることを特徴とする固体上に炭素膜を形成する方法。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は光学的バンド巾が1.0eV 以上特に1.5～5.5eV を有する炭素または炭素を主成分とする被膜をテープ状キャリアに仮付けされた固体の被膜形成面上にコーティングすることにより、これら固体の表面の補強材、また機械ストレスに対する保護材を得んとしている複合体に関する。

「従来技術」

炭素膜のコーティングに関しては、本発明人の出願になる特許願「炭素被膜を有する複合体およびその作製方法」(特願昭56-146936 昭和56年9月17日出願)が知られている。しかしこれらはその形成温度が150℃以下、好ましくは、100～100℃と実質的に冷却とし、かつ、被形成面をこれらの温度でも耐熱性を有する有機樹脂を主成分とするテープ状キャリア上の固体に形成せんとする場

特開平 1-188676(2)

合の例はまったく述べられていない。

「従来の問題点」

従来例において、炭素膜は200～1000℃と高温でしか得られないとされており、炭素膜が条件によっては、室温（プラズマにより150℃程度にまで表面が昇温する）またはそれ以下の温度での作製方法でも十分に硬度を有せしめ得ることの記載はまったくない。

「問題を解決すべき手段」

本発明は、テープ状キャリア上に仮付けされた固体上に炭素または炭素を主成分とする被膜をコーティングし、その表面での耐摩耗性等の機械的強度を補強しようというものであり、特にエチレン、メタンのような炭化水素気体を直流または高周波、特に固体側に正の直流バイアスを加えた高周波電界によりプラズマを発生させた雰囲気中に導入し、分解せしめることによりC-C結合を作り、結果としてグラファイトのような非透光性の導電性または不良導電性の炭素を作るのではなく、作製条件により決められた光学的エネルギーバンド

巾(2eVという)が1.0eV以上、好ましくは1.5～5.5eVを有するダイヤモンドに類似の絶縁性の炭素を形成することを特徴としている。さらに本発明の炭素は、その硬度もビッカース硬度が2000Kg/mm²以上、好ましくは4500Kg/mm²以上、理想的には6500Kg/mm²というダイヤモンド類似の硬さを有するアモルファス（非晶質）または5～200Åの大きさの微結晶性を有するセミアモルファス（半非晶質）構造を有する炭素またはこの炭素中に水素、ハロゲン元素が25原子%以下またはⅢ価またはⅤ価の不純物が5原子%以下、また炭素がN/C≦0.05の濃度に加えられるいわゆる炭素を主成分とする炭素（以下本発明においては単に炭素という）を固体上に設けた複合体を設けんとしたものである。

本発明は、さらにこの炭素が形成される固体表面を150℃以下好ましくは100～100℃の従来より知られたCVD法に比べて500～1500℃も低い温度で形成せしめ、耐熱性のない有機樹脂膜上にもコーティングが可能であることを実験的に見出し

(3)

たことを他の特徴とする。

また本発明は、この炭素にⅢ価の不純物であるホウ素を0.1～5原子%の濃度に加し、P型の炭素を設け、またⅤ価の不純物であるリン、窒素を同様に0.1～5原子%の濃度に加し、N型の炭素を設けることにより、この基板上面の炭素を導電性にしたことを他の特徴としている。

また本発明は基体特にPET（ポリエチレンテレフタート）、PES、PEN、テフロン、エポキシ、ポリイミド等の有機樹脂基体または金属メッシュ状キャリア、紙等テープ状キャリアとして用い得る材料を基体とする。そして特にテープ状キャリア上に固体を仮付けまたは配設し、ロール・ツー・ロール（roll to roll）以下RTRという）方式で移動しつつ、このテープ状キャリア上の固体表面上に炭素膜を形成せんとするものである。

本発明は、耐摩耗材であり、かつ耐すべりやすさを表面に必要とする電気部品に特に有効である。

以下に図面に従って本発明に用いられた複合体の作製方法を記す。

(5)

(4)

「実施例1」

第1図は本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜を形成するためのRTR方式のプラズマCVD装置の概略を示す。

図面において、ドーピング系(10)において、キャリアガスである水素を(11)より、反応性気体である炭化水素気体例えばメタン、エチレンを(12)より、Ⅲ価不純物のジボラン（1%に水素希釈）(13)Ⅴ価不純物のアンモニアまたはフォスヒン（1%に水素希釈）を(14)よりバルブ(28)、流量計(29)を経て反応系(30)中にノズル(25)より導入される。このノズルに至る前に、反応性気体の励起用にマイクロ波エネルギーを(26)で加えて予め活性化させることは有効である。

反応系(30)では、第1のロール(4)より第2のロール(5)に補助ロール(6)、(7)を経て移動する。

この補助ロール(7)はテープ状キャリアにたるみがこないように一定の張力（テンション）を与えるべく、バネ(27)を具備する。補助ロール間には、第1の電極(2)、被形成面を具備するテープ状

(6)

特開平 1-188676(3)

キャリア(1)、第2の電極(3)を有し、一對の電極(2)、(3)間には高周波電極(15)、マッチングトランス(16)、直流バイアス電源(17)より電気エネルギーが加えられ、プラズマ(40)が発生する。排気系(20)は圧力調整バルブ(25)、ターボ分子ポンプ(22)、ロータリーポンプ(23)をへて不要気体を排気する。

これらの反応性気体は、反応空間(40)で0.01~0.3torr 例えば0.1torr とし、高周波による電磁エネルギーにより0.1~5kW のエネルギーを加えられる。直流バイアスは、被形成面上に-200~500V (実質的には-400~+400V)を加える。なぜなら、直流バイアスが零のときは自己バイアスが-200V (第2の電極を接地レベルとして)を有しているためである。反応性気体は、例えばメタン:水素=1:1とした。第1の電極は冷却手段(9)を有し、冷却液体を(8)より入れ、(8')に排出させ、150~100℃に保持させる。かくしてプラズマにより被形成面上にビッカース硬度2000kg/mm²以上を有するとともに、熱伝導度2.5W/cm deg 以上のC-C結合を多数形成したアモルファス構造または微結

晶構造を有するアモルファス構造の炭素を生成させた。さらにこの電磁エネルギーは50W~1kW を供給し、単位面積あたり0.03~3W/cm²のプラズマエネルギーを加えた。このプラズマ密度が大きい場合、また予めマイクロ波で反応性気体が励起されている場合は、5~200 Åの大きさの微結晶性を有するセミアモルファス構造の炭素を生成させることができた。成膜速度は100~1000Å/分を有し、特に表面温度を-50~150℃とし、直流バイアスを+100~900V加えた場合、その成膜速度は100~200Å/分(メタンを用いマイクロ波を用いない場合)、500~1000Å/分(メタンを用いマイクロ波を用いた場合、またはエチレンを用いマイクロ波を用いた場合)を得た。これらはすべてビッカース硬度が2000kg/mm²以上を有する条件のみを良品とする。

もちろんグラファイトが主成分(50%以上)ならばきわめて柔らかく、かつ黒色で本発明とはまったく異なるものである。

この反応生成物は基体(1)が冷却媒体(9)により冷却され、この上面に被膜として形成される。

(7)

(8)

反応後の不純物は排気系(20)よりターボ分子ポンプ、ロータリーポンプを経て排気される。反応系は0.001~10torr 代表的には0.01~0.5torr に保持されており、マイクロ波(25)、高周波のエネルギー(15)により反応系内はプラズマ状態(40)が生成される。特に励起源が1GHz以上、例えば2.45GHzの周波数にあっては、C-H結合より水素を分離し、さらに周波数が0.1~50MHz 例えば13.56MHzの周波数にあっては、C-C結合、C=C結合を分解し、C-C結合または-C-C-C結合を作り、炭素の不對結合等同志を互いに衝突させて共有結合させ、安定なダイヤモンド構造を局部的に有した構造とさせ得る。

かくしてテープ状キャリアである基体上に半導体(シリコンウエハ)、セラミックス、磁性体、金属または電気部品の固体が仮付けまたは配設された固体表面上に炭素特に炭素中に水素を25モル%以下含有する炭素またはP、IまたはN型の導電型を有する炭素を主成分とする被膜を形成させることができた。

(9)

(10)

「実施例2」

第2図は実施例1の作製方法によって得られた炭素がコーティングされた固体である複合体の例である。即ちテープ状キャリア上に固体である電気部品(45)(この固体の形状は任意に被コーティング材によって決められる)等が仮付け(46)されている。これを第1図のRTB方式にてこの上面に炭素(50)を0.1~3μmの厚さに設けたものである。さらにこれらの炭素膜(50)をコートした後、これらの固体(45)をテープ状キャリア(41)よりはずし、第2図(C-2)に示すようにそれぞれ分離した。

かかる電気部品の一例として、磁気ヘッド、サーマルヘッドがあげられる。また、その他の固体としてビス、ナット、歯車、特に有機樹脂の棒、歯車が上げられる。

「実施例3」

本発明において、第1図のロールの上下を逆向きとし、第3図(A)、(B)に示す如く固体(45)をテープ状キャリアの上面に配設し、この固体上に炭

特開平 1-188676(4)

炭素膜を流れ作業的にコーティングすることも有効である。その場合は、固体のテープ状キャリアに仮付けする工程は必ずしも必要としない。

そしてかかる場合にも固体の一例として半導体のウエハ(45)例えばシリコンウエハの裏面に炭素膜をコートすることは有効である。するとこの炭素膜は炭素膜の熱伝導度が 2.5W/cm deg 以上、代表的には $4.0 \sim 6.0\text{W/cm deg}$ を有するため、半導体集積回路におけるパワートランジスタ部等の局部発熱を全体に均一に逃がすことができる。そしてウエハの裏面(第3図(B)での上側)に形成される場合、炭素膜は $0.5 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ、例えば $1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに形成した。この厚さは密着性を阻害しない範囲で厚い方がよい。

このコーティングの後、ウエハのプローブテストを行い、さらにそれぞれのICチップにするため、スクライプ、ブレイク工程を経て、各半導体チップが裏面に炭素膜がコートされた構成をダイボンディング、ワイヤボンディングして完成させた。
「実施例4」

(11)

た。

かくすると、パワートランジスタ等により局部加熱をさらに速やかに全体に広げることができた。

加えて、ナトリウムイオンに対するブロッキングも可能となった。もちろんこの炭素膜はアルミニウム配線間またこの炭素膜上に他の酸化珪素膜等を残存させてもよい。

「効果」

本発明方法は、磁気ヘッド等一部に異種材料がその表面をこすって走行する電気用部材にきわめて有効である。特にこの炭素膜は熱伝導率が 2.5W/cm deg 以上、代表的には $4.0 \sim 6.0\text{W/cm deg}$ とダイヤモンドの 60W/cm deg に近いため、高速テープ状キャリア走行により発生する熱を全体に均一に逃がし、局部的な昇温およびそれに伴う磁気ヘッドの特性劣化を防ぐことができるため、耐摩耗性、高熱伝導性、炭素膜特有の高平滑性等、多くの特性を併用して有効に用いている。

以上の説明より明らかな如く、本発明は有機樹脂またはそれに複合化させたガラス、磁性体、金

(13)

この実施例においては、炭素膜を半導体集積回路が予め形成されたシリコンウエハの上表面に第3図(A)に示す如く形成した。そしてこの場合、シリコンウエハの上面に炭素膜を第3図(A)に示す如く形成した後、テープ状キャリアより離し、第3図(B)とした。そしてボンディングパッド部のみの炭素を酸素プラズマによりアッシングをし除去した。

即ち、シリコンウエハの上側のアルミニウムのパッドおよび配線を形成した後、これら全体に酸化珪素を $0.3 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに形成した。さらにその上に本発明の炭素膜を $0.1 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ、例えば $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の厚さに形成した。さらに選択除去用レジストを選択的にコートし、酸化物気体のプラズマエッチングにより炭素膜をボンディングパッド部のみ除去した。さらにこの後、その下の酸化珪素をレジスト、炭素膜をマスクとして除去し、アルミニウムパッドを露呈させた。さらにフォトリソを除去した。そして炭素膜をファイナルコート膜としてICチップの上面に構成させ

(12)

膜またはセラミック、さらに半導体またはそれらの複合体を構成し、それら固体の表面に炭素または炭素を主成分とした被膜をコーティングして設けたものである。この複合体は他の多くの実施例にみられる如くその応用は計り知れないものであり、特にこの炭素が 150°C 以下の低温で形成できるに対し、その硬度また基板に対する密着性がきわめて優れているのが特徴である。

本発明におけるセラミックはアルミナ、ジルコニア、カーボランダム、YBCO等で知られる酸化物高伝導材料が有効である。また磁性体はサマリウム、コバルト等の希土類磁石、アモルファス磁性体、酸化鉄またはこれにニッケル、クロム等がコートされた形状異方形の磁性体であってもよい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の炭素または炭素を主成分とする被膜を被形成面上に作製するロール・ツー・ロール方式の製造装置の概略を示す。

第2図および第3図は本発明の複合体の実施例を示す。

(14)

